

群馬高専専攻科環境工学専攻

前澤工業(株)

○山田 真義、藤井 政光、青井 透

寺本 裕宣、鈴木 長彦

1.はじめに

水処理分野で用いられている膜には、懸濁物質、及び比較的高分子成分を除去対象とした MF、UF 膜から分子量数百以上の物質を除去対象としたルーズ RO 膜、数オングストローム以上の大きさの物質を除去対象とした RO 膜まで様々な分離性能を持った膜がある。このうちルーズ RO、RO 膜の性能は公称脱塩率(NaCl 阻止率)により示され、塩類の除去性能の高い RO 膜は高い処理性のため高操作圧、低回収率での運転となる。また、ルーズ RO 膜は低操作圧、高回収率の運転が可能な膜であるが塩類の除去性は劣る。これらルーズ RO、RO 膜を効果的に用いた処理システムで、下水処理水の再利用を目的とした高度処理に関する検討を平成 9 年 8 月よりプラント実験により行っている。

本研究で用いたルーズ RO 膜は従来のポリアミド、ポリビニルアルコール系のものと比較し、塩素やアルカリ等に強いとされているポリエーテルスルホン系の膜材質のものである。よって、塩素添加等でのバイオファオリングの抑制、アルカリでの薬品洗浄が行えることにより、安定した運転が行えると考えられる。また、RO 膜は、膜の表面荷電を中性にすることで急速な膜ファオリングが起こりづらいとされる膜である。

プラント実験では、下水 2 次処理水を原水とした膜分離プロセスで運転性、処理性、薬品洗浄性等に関する検討を主なものとした。なお、前処理には凝集剤添加あるいは粉末活性炭添加の MF 膜である。また、生下水を原水とした運転も行った。

2. 実験概要

表 1 ルーズ RO、RO 膜の仕様、運転条件

ルーズ RO、RO 膜の仕様、運転条件を表 1 に示す。本研究に用いた膜はルーズ RO 膜 2 系列(公称脱塩率 10%、50%)、RO 膜 1 系列(公称脱

	種類	膜材質	公称脱塩率 (NaCl)	実験操作圧 (kgf/cm ²)	実験回収率 (%)
No.1膜	ルーズ RO 膜	ポリエーテルスルホン系	10%	1.5~2.2	80~90
No.2膜	ルーズ RO 膜	ポリエーテルスルホン系	50%	4.0~6.5	70~80
No.3膜	RO 膜	ポリビニルアルコール系	99.5%	9.0~13.0	30~50

塩率 99.5%)である。運転条件は脱塩率が高くなる程、高操作圧、低回収率の設定とした。前処理は図 1 に示すケース 1(凝集剤添加)、ケース 2(粉末活性炭添加)とした。また、実験プラントの処理フローは図 2 に示すとおりであり、前段の MF 膜(公称孔径 0.1 μm の浸漬型中空糸膜モジュール)、後段のルーズ RO、RO 膜からなる。各膜の回収率はフラッシング洗浄時の排水量で設定した。

3. プラント実験結果

3.1 処理性

(1) 下水 2 次処理水を原水とした各膜の処理性 各膜の処理性を図 3 に示す。これは PAC 2.0~4.0 mg-Al/1 添加での各膜の下水 2 次処理水に対する平均除去率である。下水 2 次処理水の外部吸光度 E260(10mm セル)は 0.080 程度であり、重金属はいずれも検出限界以下であった。各膜

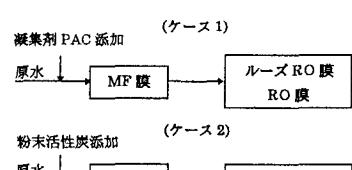


図 1 処理フローの模式図

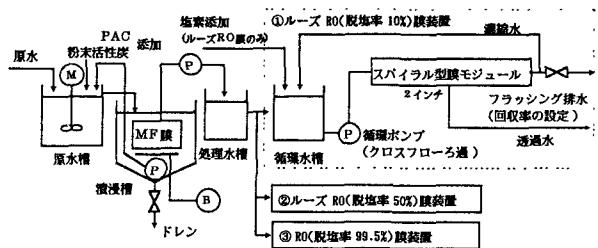


図 2 実験プラントの処理フロー

の E260 除去率は公称脱塩率 10% のルーズ RO 膜で約 40%、脱塩率 50% のルーズ RO 膜で約 80% であり、公称脱塩率が高いほど溶解性の有機成分の除去率は高い。また、凝集剤添加 MF 膜での T-P は約 66% 除去されるがルーズ RO 膜での T-N、T-P の除去率は低い。しかし、脱塩率 99.5% の RO 膜では、T-N、T-P のいずれの除去率も約 90% 以上である。

(2) MF 膜→ルーズ RO 膜の処理性の高度化実験

ルーズ RO 膜処理水の KMnO_4 消費量は、脱塩率 10% の膜で 8.8 mg/l、脱塩率 50% の膜で 4.7 mg/l 程度であった。これらの有機物除去を高度に行うには、他のプロセスとの組み合わせによる除去が考えられる。本研究では、凝集剤、粉末活性炭プロセスとの組み合わせ処理の検討を行った。図 4 に下水 2 次処理水に対する各膜の TOC 除去率を示す。PAC2.0 mg-Al/l 添加を行った各膜の TOC 除去率は MF 膜で 35% であり公称脱塩率が高くなる程、除去率は高くなる。図 4 の①は PAC 添加率を 10 mg-Al/l に増やすことによる TOC 除去率の改善効果である。MF 膜では 10% の処理性の向上が得られ、脱塩率の高い膜になる程その効果は小さくなっている。これは、凝集が主に原水中の高分子成分に作用していることを示す。また、粉末活性炭を 10 mg/l 添加することによる TOC 除去率の改善効果を図 4 の②に示す。粉末活性炭添加により MF 膜とルーズ RO 膜(脱塩率 50%) はいずれも約 10% 処理性が向上する。これは、除去対象外であった低分子有機物が活性炭吸着したことによる。粉末活性炭 50 mg/l 添加では、MF 膜の TOC 除去率は 85%、ルーズ RO 膜(脱塩率 50%) は 90% 以上であり RO 膜の TOC 除去率に近い処理性が得られた。なお、RO 膜(脱塩率 99.5%) ではこれらの前処理による影響はなく、約 95% 以上の TOC 除去率を示す。

(3) 原水を最初沈殿池流入水に切替えた各膜の処理性

原水を最初沈殿池流入水を用いた各膜の処理性を表 2 に示す。実験を行った期間は大雨の影響があり最初沈殿池流入水は非常に低濃度の原水であった。このため、溶解性有機成分の指標である E260 は、膜処理水質、及び原水に対する除去率が下水 2 次処理水を原水に用いた場合とさほど顕著な差が見られなかった。RO 膜の処理性は良好であり、有機物質、栄養塩類、金属類共に高い除去率であった。長期間の運転での処理性、運転性は、今後検討を行う。

3.2 運転性

各膜の運転性には膜透過係数 $K20$ (水温 20°C、100kPa 換算での膜フラックス m/day) を用いた。

(1) ルーズ RO 膜(公称脱塩率 10%、50%)

ルーズ RO 膜の運転経過を図 5 に示す。薬品洗浄は、ショウ酸と比較的高濃度の塩素(数百 mg-Cl/l)、

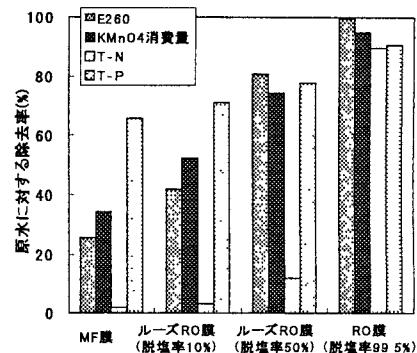


図 3 下水 2 次処理水に対する各膜の処理性

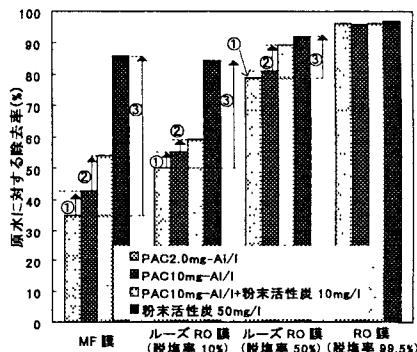


図 4 処理フローによる各膜処理の TOC 除去率(対下水 2 次処理水)

表 2 最初沈殿池流入水を原水とした各膜の処理性

	最初沈殿池 流入水	MF 膜	ルーズ RO 膜 (脱塩率 10%)	ルーズ RO 膜 (脱塩率 50%)	RO 膜 (脱塩率 99.5%)
回収率	—	80% 以上	80%	70%	30%
TOC (mg/l)	15.0	3.0	3.8	2.1	0.2
E260 (10mmセル)	0.080	0.052	0.041	0.018	0.000
COD(Cr) (mg/l)	17.5	10.5	10.3	4.9	1.6
T-N (mg/l)	9.16	7.59	9.42	8.77	0.47
T-P (mg/l)	0.47	0.42	0.60	0.50	0.07
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	650	453	421	347	16.7
Ca (mg/l)	48	42	39	30	0.13
Mg (mg/l)	7.4	6.1	5.6	4.5	0.022
Fe (mg/l)	1.4	0.03未満	0.03未満	0.03未満	0.03未満
Mn (mg/l)	0.087	0.016	0.012	0.012	0.001以下
溶性硅酸 (mg/l)	39	35	34	33	1.0未満

NaOH(1.0%)もしくは、洗剤の組み合わせを主として行った。洗浄効果は図5の薬品洗浄後のK20の回復性で示すように比較的高く、およそ1~1.5ヶ月に1度の頻度と思われる。また、シュウ酸単独での洗浄を行ったが効果がなく、主に膜の汚染物質は有機物質、生物スライム等によるものであると考えられる。電気伝導度阻止率を図6に示す。薬品洗浄、塩素連続添加による阻止率の著しい低下はなくポリエーテルスルホン系のルーズRO膜が塩素、アルカリに比較的強い膜であることを示している。ルーズRO膜の運転結果は表3である。塩素0.5~1.0mg-C1/l連続添加での運転を行うことで44日間の平均のK20はルーズRO膜(脱塩率10%)が0.273m/day、ルーズRO膜(脱塩率50%)が0.065m/dayである。

(2) RO膜(脱塩率99.5%)

RO膜の運転経過を図7に示す。運転開始から徐々にK20の低下が起こり、その間クエン酸、シュウ酸による薬液洗浄を数回実施したが洗浄効果は得られていない。このため、3月27日以降は、低濃度の塩素(数mg-C1/l)、NaOH(pH10)もしくは、洗剤での洗浄を行った。これによりK20は初期値の約60%まで回復した。これは、膜の汚染が主に有機物及び微生物により進行していたことを示す。一般的にRO膜の膜材質はポリアミド系のものが多く、本研究に用いたポリビニルアルコール系を含め高いpHのアルカリ洗浄、高濃度の塩素等の酸化剤による洗浄は膜の劣化を進行させる。しかし、これらの低濃度に調整した薬液洗浄を行うことで、膜の透過性能は維持できると考えられた。

以上、約1年間の運転結果を表4に示す。電気使用量は、表4に示す条件での運転が行えると仮定し試算したものである。ルーズRO膜は、低い操作圧での運転が可能であるため使用電気量が少ない。

4.まとめ

ルーズRO、RO膜を用いた下水高度処理システムに関する検討を約1年間実施した。実験に用いたポリエーテルスルホン系のルーズRO膜はアルカリ、及び高濃度の塩素での薬液洗浄が行える。塩素連続添加運転では安定した運転が行えた。RO膜は、酸による薬液洗浄の効果は小さい。しかし、低濃度の薬液(塩素、NaOH等)を用いることにより比較的良好な洗浄が行える。

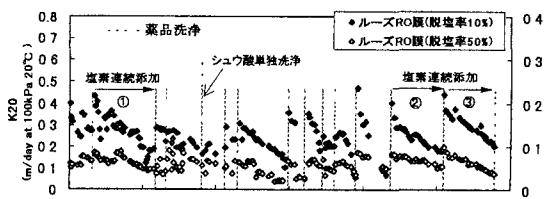


図5 ルーズRO膜(脱塩率10%、50%)の運転経過

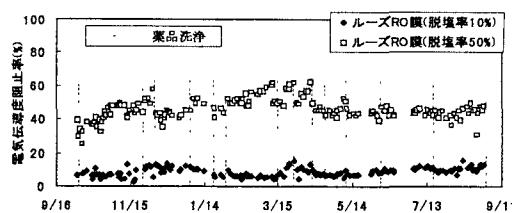


図6 電気伝導度阻止率の経日変化

表3 ルーズRO膜の運転結果

	ルーズRO膜(脱塩率10%)		ルーズRO膜(脱塩率50%)	
	実験期間 平均値	塩素添加(有) 平均値①~③	実験期間 平均値	塩素添加(有) 平均値①~③
運転継続日数(day)		44		44
膜Flux(m/day)	0.44	0.52	0.32	0.34
膜差圧(kPa)	162	168	445	436
K20(m/day)	0.254	0.273	0.062	0.065

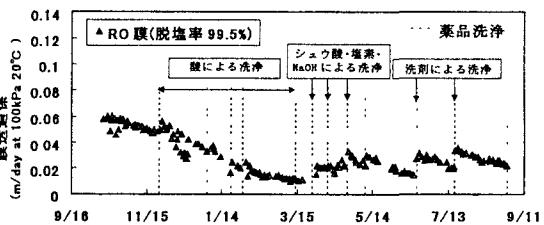


図7 RO膜(脱塩率99.5%)の運転経過

表4 プラント実験結果

	ルーズRO膜 (脱塩率10%)	ルーズRO膜 (脱塩率50%)	RO膜 (脱塩率99.5%)
平均膜操作圧 (kgf/cm²)	2.1	5.0	10
平均膜Flux (m/day)	0.44	0.32	0.32
平均膜透過係数 (m/day)	0.254	0.062	0.030
回収率 (%)	90~80	80~70	50~30
薬品洗浄頻度 (1回)	1~1.5ヶ月	1~1.5ヶ月	1~1.5ヶ月
電気使用量 (kwh/m³)	0.46~0.52	0.73~0.83	1.75~2.91

〈謝辞〉パイロットプラントを設置させて頂いた下水処理場及び高崎市下水道局の方々に感謝の意を表します。